

File 351:Derwent WPI 1963-2007/UD=200765
(c) 2007 The Thomson Corporation

4/5/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0006132743 - Drawing available

WPI ACC NO: 1992-374470/199246

XRAM Acc No: C1992-166171

XRPX Acc No: N1992-285430

New crystal modifications of chlorogallium phthalocyanine - have specified
diffraction peaks at given Bragg angles, useful as photoconductor in
electrophotographic photoreceptor with high sensitivity

Patent Assignee: FUJI XEROX CO LTD (XERF)

Inventor: DAIMON K; IIJIMA M; IMAI A; ISHII T; MASHIMO K; NUKADA K;
SAKAGUCHI Y; TAKEGAWA I

Patent Family (10 patents, 4 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
DE 4213256	A	19921105	DE 4213256	A	19920422	199246 B
GB 2255569	A	19921111	GB 19928551	A	19920421	199246 E
JP 5098181	A	19930420	JP 199227449	A	19920120	199320 E
JP 5194523	A	19930803	JP 199221682	A	19920113	199335 E
US 5358813	A	19941025	US 1992871552	A	19920421	199442 E
			US 19933123	A	19930112	
GB 2255569	B	19950503	GB 19928551	A	19920421	199521 E
JP 3028004	B2	20000404	JP 199221682	A	19920113	200022 E
JP 3123185	B2	20010109	JP 199227449	A	19920120	200104 E
DE 4245029	A1	20011213	DE 4213256	A	19920422	200205 E
			DE 4245029	A	19920422	
DE 4213256	B4	20040506	DE 4213256	A	19920422	200430 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 1991116630 A 19910422; JP
199221682 A 19920113; JP 199227449 A 19920120

Patent Details

Number	Kind	Lan	Pg	Dwg	Filing Notes
DE 4213256	A	DE	26	20	
GB 2255569	A	EN	53	20	
JP 5098181	A	JA	14	11	
JP 5194523	A	JA	10		
US 5358813	A	EN	26	20	C-I-P of application US 1992871552
JP 3028004	B2	JA	10		Previously issued patent JP 05194523
JP 3123185	B2	JA	15		Previously issued patent JP 05098181
DE 4245029	A1	DE			Division of application DE 4213256
					Division of patent DE 4213256
DE 4213256	B4	DE			Future Division patent DE 4245029

Alerting Abstract DE A

New chloro-Ga phthalocyanine (I) crystals have pronounced diffraction

peaks at Bragg angles (2 theta +/- 0.2) of (a) 7.4 deg., 16.6 deg, 25.5 deg and 28.3 deg. or (b) 6.8 deg, 17.3 deg, 23.6 deg. and 26.9 deg., or (c) 8.7 deg to 9.2 deg., 17.6 deg., 24 deg., 27.4 deg. and 28.8 deg. with Cuka x-rays.

The (I) crystals are prepd. by mechanical crushing of chloro-Ga phthalocyanine and treatment with an aromatic alcohol. (I) can be prepd. (not claimed) by conventional methods, e.g. from a phthalodinitrile and metal chloride or (Weiller process) phthalic anhydride with a urea and metal chloride by heating in the melt or in soln. in an organic solvent; by heating cyanobenzamide and a metal salt; or by reacting a di-Li phthalocyanine and a metal salt.

USE/ADVANTAGE - The (I) crystals are used as photoconductor for (laminated) electrophotographic photoreceptors. They have high sensitivity and excellent durability.

Equivalent Alerting Abstract US A

Chlorogallium phthalocyanine crystals having distinct diffraction peaks at (1) 7.4 deg, 16.6 deg, 25.5 deg and 28.3 deg; (2) 6.8 deg, 17.3 deg, 23.6 deg and 26.9 deg and (3) 8.7-9.2 deg, 17.6 deg, 24.0 deg, 27.4 deg and 28.8 deg of the Bragg angle (2 theta +/- 0.2) to a CuK alpha characteristic X-ray.

Also claimed is an electrophotographic photoreceptor comprising an electroconductive support having on it a light sensitive layer contg the chlorogallium phthalocyanine crystals. Pref the light sensitive layer also includes at least 1 binder resin comprising eg polyvinyl acetal resin.

ADVANTAGE - The chlorogallium phthalocyanine crystals have high sensitivity and good durability.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: NEW; CRYSTAL; MODIFIED; CHLORO; GALLIUM; PHTHALOCYANINE; SPECIFIED; DIFFRACTED; PEAK; BRAGG; ANGLE; USEFUL; PHOTOCONDUCTOR; ELECTROPHOTOGRAPHIC; PHOTORECEIVER; HIGH; SENSITIVE

Class Codes

International Classification (Main): G03G-005/06

(Additional/Secondary): C09B-047/04

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

C07D-0487/22	A	I	F	R	20060101
C09B-0067/12	A	I		R	20060101
C09B-0067/50	A	I	F	R	20060101
C09B-0067/50	A	I	L	R	20060101
C09B-0067/50	A	I		R	20060101
G03G-0005/05	A	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	A	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	A	I		R	20060101
C07D-0487/00	C	I	F	R	20060101
C09B-0067/00	C	I	F	R	20060101
C09B-0067/00	C	I	L	R	20060101
C09B-0067/00	C	I		R	20060101
G03G-0005/05	C	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	C	I	L	R	20060101
G03G-0005/06	C	I		R	20060101

US Classification, Issued: 430059000, 430073000, 430078000, 540141000

File Segment: CPI; EngPI; EPI

DWPI Class: E12; E23; G08; L03; S06; P84

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01A1

Manual Codes (CPI/A-M): E23-B

NEW CRYSTAL OF CHLOROGALLIUM PHTHALOCYANINE, PHOTOCONDUCTIVE MATERIAL COMPOSED OF THE SAME NEW CRYSTAL AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR USING THE SAME

Publication number: JP5098181

Publication date: 1993-04-20

Inventor: IIJIMA MASAKAZU; NUKADA KATSUMI; DAIMON KATSUMI; IMAI AKIRA; SAKAGUCHI YASUO; ISHII TORU

Applicant: FUJI XEROX CO LTD

Classification:

- international: C09B67/50; G03G5/05; G03G5/06; C09B67/00; G03G5/05; G03G5/06; (IPC1-7): C09B67/50; G03G5/05; G03G5/06

- European:

Application number: JP19920027449 19920120

Priority number(s): JP19920027449 19920120; JP19910116630 19910422

Report a data error here

Abstract of JP5098181

PURPOSE:To obtain the subject new crystal capable of providing electrophotographic photoreceptors, excellent in sensitivity characteristics or charge holding properties without impairing dispersibility of the crystal or coating properties of a dispersion due to its high sensitivity and durability as a photoconductive material. **CONSTITUTION:**The objective crystal having strong diffraction peaks at Bragg angles (2θ or -0.2 deg.) of at least 7.4 deg., 16.6 deg., 25.5 deg. and 28.3 deg. or 6.8 deg., 17.3 deg., 23.6 deg. and 26.9 deg. or 8.7-9.2 deg., 17.6 deg., 24' deg., 27.4k and 28.8 deg. in an X-ray diffraction spectrum. This crystal is obtained by synthesizing the crystal of chlorogallium phthalocyanine according to a phthalonitrile method for melting phthalonitrile with a metallic chloride by heating, a method for reacting dilithium phthalocyanine with a metallic salt, etc., and then subjecting the resultant crystal to successive dry and wet grinding treatments.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-98181

(43) 公開日 平成5年(1993)4月20日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 B 67/50		Z 7306-4H		
G 0 3 G 5/05	1 0 1	8305-2H		
5/06	3 7 1	8305-2H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全14頁)

(21) 出願番号	特願平4-27449	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂三丁目3番5号
(22) 出願日	平成4年(1992)1月20日	(72) 発明者	飯島 正和 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社竹松事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平3-116630	(72) 発明者	額田 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社竹松事業所内
(32) 優先日	平3(1991)4月22日	(72) 発明者	大門 克己 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ ックス株式会社竹松事業所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 渡部 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶、その新規な結晶よりなる光導電材料及びそれを用いた電子写真感光体

(57) 【要約】

【目的】 クロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶、その新規な結晶よりなる光導電材料、及び優れた感度特性と耐久性を有し、電荷保持性が良好で、画質欠陥の少ない電子写真感光体を提供する。

【構成】 クロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が少なくとも i) 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° 、ii) 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 及び 26.9° 、または iii) $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.8° に強い回折ピークを有する。電子写真感光体は、上記の新規な結晶を光導電材料として、その結晶を含有する感光層を導電性支持体上に被覆している。また、感光層を形成する結着樹脂としては、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂または変性エーテル型ポリエステル樹脂が好ましい。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が少なくとも 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° 、または 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 及び 26.9° 、または $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.8° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶。

【請求項2】 請求項1に記載のクロロガリウムフタロシアニン結晶よりなる電子写真感光体用光導電材料。

【請求項3】 請求項1に記載のクロロガリウムフタロシアニン結晶を含有する感光層を導電性支持体上に被覆してなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 前記感光層には、結着樹脂としてポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂及び変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項3に記載の電子写真感光体。

【請求項5】 前記ポリビニルアセタール系樹脂がポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂及び部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂から選ばれる1種または2種以上よりなる請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項6】 前記塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体が塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体及びカルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体から選ばれる1種または2種以上よりなる請求項4に記載の電子写真感光体。

【請求項7】 前記感光層は電荷発生層及び電荷輸送層が順次積層された積層構造からなり、前記クロロガリウムフタロシアニン結晶と前記結着樹脂とを上記電荷発生層に含有することを特徴とする請求項4に記載の電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、クロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶、その新規な結晶よりなる光導電材料及びそれを用いた電子写真感光体に関し、電子写真感光体については、特に感光層を構成する電荷発生材料及び結着樹脂の組み合わせに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真感光体における感光材料としては、種々のものが提案されており、そして、感光層を電荷発生層と電荷輸送層とに分離した積層型の電子写真感光体に関しても、電荷発生材料として種々の有機化合物が提案されている。近年、従来提案された有機光導電材料の感光波長域を近赤外線半導体レーザーの波長 ($780 \sim 830\text{nm}$) にまで伸ばし、レーザープリンター等のデジタル記録用の感光体として使用することの要求が高まっており、この観点から、スクエアリウム化合物

2

(特開昭49-105536号及び同58-21416号公報)、トリフェニルアミン系トリスアゾ化合物(特開昭61-151659号公報)、フタロシアニン化合物(特開昭48-34189号及び同57-148745号公報)等が、半導体レーザー用の光導電材料として提案されている。

【0003】 半導体レーザー用の感光材料として、有機光導電材料を使用する場合は、まず、感光波長域が長波長まで伸びていること、次に、形成される感光体の感度、耐久性がよいことなどが要求される。しかし、上記の有機光導電材料はこれらの諸条件を十分に満足するものではない。これらの欠点を克服するために、上記の有機光導電材料のうちフタロシアニン化合物についてみれば、電子写真感光体用材料、光記録用材料及び光電変換材料として近年広範に検討されており、特に結晶型と電子写真特性の関係が検討されている。

【0004】 一般に、フタロシアニン化合物は、製造方法、処理方法の違いにより、幾つかの結晶型を示し、この結晶型の違いはフタロシアニン化合物の光電変換特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。フタロシアニン化合物の結晶型については、例えば、銅フタロシアニンについてみると、安定系の β 型以外に、 α 、 ε 、 π 、 κ 、 ρ 、 γ 、 δ 等の結晶型が知られており、これらの結晶型は、機械的歪力、硫酸処理、有機溶剤処理及び熱処理等により、相互に移転が可能であることが知られている(例えば米国特許第2,770,629号、同第3,160,635号、同第3,708,292号及び同3,357,989号明細書)。また、特開昭50-38543号公報には、銅フタロシアニンの結晶型の違いと電子写真特性の関係について、 α 、 β 、 γ 及び ε 型の比較では ε 型が最も高い感度を示すことが記載されている。

【0005】 さらにまた、クロロガリウムフタロシアニンに関しては、電子写真学会誌、26(3)、240、(1987)に、特定のブラッグ角度に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニンの結晶型について記載されているが、本発明のものとは、結晶型が異なるものであり、電子写真への応用についての記載もない。一方、特開昭59-44053号公報、信教技報CPM81-69、39(1981)等には、電子写真への応用についての記載があり、また、特開平1-221459号公報には、特定のブラッグ角度に回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン及びそれを用いた電子写真感光体が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記のクロロガリウムフタロシアニンに限らず、従来提案されているフタロシアニン化合物は、感光材料として使用した場合の光感度と耐久性の点が、未だ十分満足できるものではなく、また、その製造に際しても、結晶型の変換

3

操作が複雑であったり、結晶型の制御が難しい等の問題があった。さらに、クロロガリウムフタロシアニンは、結着樹脂中に分散して使用する際の分散性や分散液の塗布性が悪く、感光体として利用する場合、感度特性や電荷保持性に問題があり、また画質上もカブリや黒点等の欠陥を生じ、十分満足できる特性を具備してなかった。

【0007】本発明は、従来の技術における上述のような問題点を鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、クロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶を提供することにある。また、本発明の他の目的は、感度特性と耐久性に優れたクロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶よりなる光導電材料、及びより高い感度特性を有し、電荷保持性が良好で、画質欠陥の少ない電子写真感光体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意研究を重ねた結果、合成によって得られたクロロガリウムフタロシアニンを簡単な処理を行うことによって、光導電材料として高い感度と耐久性を有する新規な結晶が得られることを見出し、さらに、この新規な結晶と特定の結着樹脂を感光層に含有する電子写真感光体は、その作製時に結晶の分散性や分散液の塗布性を損なうことなく、一層優れた感度特性を有し、電荷保持特性が良好で、画質欠陥が少ないことを見出して、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が少なくとも i) 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° 、i) 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 及び 26.9° または iii) $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.8° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶にある。本発明は、また、上記の回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶の少なくとも1種以上よりなる電子写真感光体用光導電材料にある。本発明は、さらに、上記クロロガリウムフタロシアニン結晶を少なくとも1種以上含有する感光層を導電性支持体上に被覆してなる電子写真感光体であり、感光層はクロロガリウムフタロシアニン結晶並びにポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂及び変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種の結着樹脂を含有する電荷発生層と電荷輸送層とを順次積層した積層構造のものが特に好ましい。

【0009】以下、本発明について詳述する。光導電材料として有用な本発明のクロロガリウムフタロシアニンの新規な結晶は、X線回折スペクトルにおいて、ブラッグ角度 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) が少なくとも i) 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° 、ii) 6.8° 、 17.3° 、 23.6° 及び 26.9° または iii) $8.7^\circ \sim 9.2^\circ$ 、 17.6° 、 24.0° 、 27.4° 及び 28.8° に強い回折ピークを有するものであ

4

り、次のようにして製造される。すなわち、フタロニトリルと金属塩化物とを加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するフタロニトリル法、無水フタル酸を尿素及び金属塩化物と加熱融解または有機溶媒の存在下で加熱するワイラー法、シアノベンズアミドと金属塩とを高温で反応させる方法、ジリチウムフタロシアニンと金属塩とを反応させる方法等、公知のフタロシアニンの合成方法によって製造することができる。

【0010】これらの合成方法において使用する有機溶媒としては、 α -クロロナフタレン、 β -クロロナフタレン、 α -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、キノリン、スルホラン、ジクロロベンゼン、ジクロロトルエン等の反応不活性な高沸点の溶媒が望ましい。すなわち、本発明のクロロガリウムフタロシアニンは、例えばフタロニトリルと塩化ガリウム化合物を上記有機溶媒中で $150 \sim 300^\circ\text{C}$ で加熱攪拌して合成することができる。また、フタロニトリルの代わりに、ジミノイソインドリン等のインドリン系化合物を使用することもできる。

【0011】上記の方法で製造したクロロガリウムフタロシアニンの結晶は、大粒径である場合が多く、本発明の上記X線回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶を得るためには、場合により、微細化することが必要である。微細化は、磨砕法等の機械的処理法やアシッドベースティング法、アシッドスラリー法等の化学的処理法の中から選択され、それらの2種以上の処理法を組み合わせることもできるが、上記の方法で製造した比較的大粒径のものを自動乳鉢、遊星ミル、振動ボールミル、CFミル、ローラーミル、サンドミル、ニーダー等の機械的処理法で乾式磨砕するか、あるいは乾式磨砕後さらに磨砕メディアと共に溶剤中で湿式磨砕することが好ましい。乾式磨砕の際、必要に応じて食塩、ぼう硝等の磨砕助剤を用いると、非常に効率よく、粒径の整った本発明の結晶型に転移させることが可能となる。磨砕助剤はクロロガリウムフタロシアニン結晶に対し0.5倍～20倍、好ましくは1～10倍用いる。そして、乾式磨砕後のクロロガリウムフタロシアニン結晶は、一次粒子径が $0.3 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0012】上記の乾式磨砕に続いて湿式磨砕を併用すると、結晶性が良好で、粒径の整ったクロロガリウムフタロシアニンを得ることができる。この湿式磨砕処理において使用する溶剤は、例えば、トルエン、クロロベンゼン等の芳香族系溶剤、ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチルピロリドン等のアミド系溶剤、メタノール、エタノール、n-ブタノール等の脂肪族アルコール系溶剤、グリセリン、ポリエチレングリコール等の脂肪族多価アルコール系溶剤、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン (MEK) 等のケトン系溶剤、塩化メチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素系溶剤、テトラヒドロ

5

フラン (THF) 等のエーテル系溶剤、水などから1種または2種以上の混合溶剤の形で選択することができる。また、磨砕装置としては、ボールミル、アトライター、ロールミル、サンドミル、ホモミキサー等を用いることができるが、これ等に限定されるものではない。溶剤の量は、クロロガリウムフタロシアニン1部に対して1~200部、好ましくは10~100部が用いられる。また、湿式磨砕の処理時間は4時間以上が好ましく、処理温度は0℃~溶剤の沸点以下、好ましくは10~60℃で処理される。このような溶剤処理は、必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズ、アルミナビーズ等の磨砕メディアでミリングしながら行ってもよい。

【0013】次に、上記の処理方法により得られるクロロガリウムフタロシアニン結晶を感光層における光導電性材料として作製される電子写真感光体について説明する。本発明の電子写真感光体は、感光層が単層構造のものでもあるいは電荷発生層と電荷輸送層とに機能分離された積層構造のものでもよい。感光層が積層構造を有する場合において、電荷発生層は上記クロロガリウムフタロシアニン結晶及び結着樹脂から構成される。図1ないし図4は、本発明の電子写真感光体を模式的に示す断面図である。図1において、電荷発生層1及びその上に積層された電荷輸送層2からなる感光層が導電性支持体3上に被覆されている。図2においては、電荷発生層1と導電性支持体3の間に下引層4が介在しており、また、図3においては、感光層の表面に保護層5が被覆されている。さらに、図4においては、下引層4と保護層5の両者が積層されている。以下、単層構造からなる感光層の説明を途中に加えながら、上記層1~5について詳細に説明する。

【0014】本発明の電子写真感光体における電荷発生層1は、結着樹脂を有機溶剤に溶解した溶液に前記クロロガリウムフタロシアニン結晶を分散させて塗布液を調製し、それを導電性支持体3上に塗布することによって形成される。使用する結着樹脂は広範な樹脂から選択することができる。好ましい結着樹脂としては、例えば、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ブチラールの一部がホルマールやアセトアセタール等で変性された部分アセタール化ポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、ポリアリレート樹脂 (ビスフェノールAとフタル酸の重縮合体等)、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、変性エーテル型ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、セルロース系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、カゼインや、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ヒドロキシ変性塩化ビニル

6

-酢酸ビニル共重合体、カルボキシ変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マイレン酸共重合体等の塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-アルキッド樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂等の絶縁性樹脂をあげることができる。また、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン、ポリビニルピレン等の有機光導電性ポリマーから選択することもできる。しかし、これらの絶縁性樹脂あるいは有機光導電性ポリマーに限定されるものではない。またこれらの結着樹脂は単独または2種以上混合して用いることができる。

【0015】結着樹脂を溶解する溶剤としては、下引層4を溶解しないものから選択するのが好ましい。具体的な有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、アセトン、MEK、シクロヘキサノン等のケトン類、DMF、ジメチルアセトアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類、THF、ジオキサン、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等の環状または直鎖状のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン等の脂肪族ハロゲン化炭化水素類、リグロイン等の鉱油、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類などを単独または2種以上混合して用いることができる。

【0016】前記クロロガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂との配合比 (重量) は、40:1~1:20、好ましくは10:1~1:10の範囲である。クロロガリウムフタロシアニン結晶の比率が高すぎる場合には塗布液の安定性が低下し、一方、低すぎる場合には感光体の感度が低下するので、上記範囲に設定するのが好ましい。クロロガリウムフタロシアニン結晶を分散させる方法としては、ボールミル分散法、アトライター分散法、サンドミル分散法等の通常の方法を用いることができる。この際、粒子を0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、さらに好ましくは0.15μm以下の粒子サイズに微細化することが有効である。また、分散によってクロロガリウムフタロシアニンの結晶型が変化しない条件が必要とされるが、本発明で実施した上記の分散法のいずれを採用しても分散前と結晶型が変化していないことが確認されている。

【0017】塗布液の塗布は、浸漬コーティング法、スプレーコーティング法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ブレードコーティング法、ローラーコーティング法、エア-

ナイフコーティング法、カーテンコーティング法等のコーティング法を採用することができる。また、塗布液の乾燥は、室温における指触乾燥後、30～200℃の温度で5分～2時間の範囲で静止または送風下で加熱乾燥するのが好ましい。そして、電荷発生層1の膜厚は、通常0.05～5μm、好ましくは0.2～2.0μmが適当である。

【0018】本発明においては、前記した結着樹脂のうち、クロロガリウムフタロシアニン結晶を結着樹脂に分散する際の分散性、分散液の塗布性や感光体の感度特性、電荷保持特性、画質特性等の点から、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂及び変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種より選択することが好ましい。さらに、X線回折スペクトルにおけるブラッグ角度($2\theta \pm 0.2^\circ$)が少なくとも 7.4° 、 16.6° 、 25.5° 及び 28.3° に強い回折ピークを有するクロロガリウムフタロシアニン結晶と上記した結着樹脂とを組み合わせると、電子写真感光体の写真特性が特に優れている。

【0019】本発明の電子写真感光体における電荷輸送層2は、電荷輸送材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。電荷輸送材料としては、2,5-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体、1,3,5-トリフェニルピラゾリン、1-[ピリジル-(2)]-3-(p-ジエチルアミノステリル)-5-(p-ジエチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン誘導体、トリフェニルアミン、ジベンジルアニリン等の芳香族第三級モノアミノ化合物、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン等の芳香族第三級ジアミノ化合物、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-5,6-ジ-(p-メトキシフェニル)-1,2,4-トリアジン等の1,2,4-トリアジン誘導体、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド2,2-ジフェニルヒドラゾン等のヒドラゾン誘導体、2-フェニル-4-ステリルキナゾリン等のキナゾリン誘導体、6-ヒドロキシ-2,3-ジ-(p-メトキシフェニル)ベンゾフラン等のベンゾフラン誘導体、p-(2,2-ジフェニルピニル)-N,N'-ジフェニルアニリン等の α -スチルベン誘導体、トリフェニルメタン誘導体、Journal of Imaging Science, 29, 7~10 (1985)に記載されているエナミン誘導体、カルバゾール、N-エチルカルバゾール、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリグリシジルカルバゾール、ポリ- α -カルバゾールエチルグルタメート及びその誘導体、さらには、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、ポリビニルアントラセン、ポリ-9-ビ

ニルフェニルアントラセン、ポリビニルピレン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルアセナフチレン、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルバゾール-ホルムアルデヒド樹脂等の公知の電荷輸送材料を用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、これらの電荷輸送材料は単独または2種以上混合して用いられ、電荷輸送材料がポリマーの場合はそれ自体で層を形成してもよい。

【0020】電荷輸送層2を形成する結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、メタクリル樹脂、アクリル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体、シリコン樹脂、シリコン-アルキッド樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン-アルキッド樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール樹脂等、前記電荷発生層1に使用されるものと同様の樹脂が使用できる。電荷輸送層2は、上記電荷輸送材料と結着樹脂及び前記電荷発生層1を形成する際に用いる有機溶剤と同様のものを用いて塗布液を調製した後、前記したコーティング法と同様の手段により塗布液を電荷発生層1上に塗布して形成することができる。その際、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は、10:1～1:5が好ましい。また、電荷輸送層2の膜厚は、一般的には5～50μm程度、好ましくは10～30μmが適当である。

【0021】本発明の感光層が単層構造を有する場合においては、感光層はクロロガリウムフタロシアニン結晶及び電荷輸送材料が結着樹脂に分散された光導電層よりなる。電荷輸送材料及び結着樹脂は前記と同様のものが使用され、前記と同様の方法に従って光導電層が形成される。その場合、結着樹脂は、前記と同様の理由により、ポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂及び変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種より選択することが最も好ましい。そして、電荷輸送材料と結着樹脂との配合比(重量)は1:20～5:1、クロロガリウムフタロシアニン結晶と電荷輸送材料との配合比(重量)は1:10～10:1程度に設定するのが好ましい。

【0022】導電性支持体3としては、電子写真感光体として使用することが可能なものならば、いかなるものも使用することができる。具体的には、アルミニウム、ニッケル、クロム、ステンレス鋼等の金属類、アルミニウム、チタニウム、ニッケル、クロム、ステンレス、金、バナジウム、酸化スズ、酸化インジウム、ITO等の薄膜を被覆したプラスチックフィルムなどあるいは導電性付与剤を塗布または含浸させた紙、プラスチックフィルムなどがあげられる。これらの導電性支持体3は、

9

ドラム状、シート状、プレート状等、適宜の形状のものとして使用されるが、これらに限定されるものではない。さらに必要に応じて、導電性支持体3の表面は、画質に影響のない範囲で各種の処理を行ってもよく、例えば、表面の酸化処理や薬品処理及び着色処理または砂目立て等の乱反射処理などを施してもよい。

【0023】本発明においては、導電性支持体3と感光層の間にさらに下引層4が介在してもよい。この下引層4は積層構造からなる感光層の帯電時において導電性支持体3から感光層への電荷の注入を阻止すると共に、感光層を導電性支持体3に対して一体的に接着保持させる接着層としての作用、あるいは場合によっては、導電性支持体3の光の反射光防止作用等を示す。上記下引層4を形成する材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリアクリルアミド樹脂、ポリビニルピロリドン樹脂、ポリビニルピリジン樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、ニトロセルロース等のセルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリグルタミン酸、澱粉、スターチアセテート、アミノ澱粉、ジルコニウムキレート化合物、ジルコニウムアルコキシド化合物等の有機ジルコニウム化合物、チタニルキレート化合物、チタニルアルコキシド化合物等の有機チタニル化合物、シランカップリング剤などの公知の結着樹脂を用いることができる。下引層4を形成するときに採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法があげられる。下引層4の膜厚は、0.01~10 μ m、好ましくは0.05~2 μ mが適当である。

【0024】本発明は、さらに必要に応じて、感光層の表面に保護層5を被覆してもよい。この保護層5は、積層構造からなる感光層の帯電時の電荷輸送層2の化学的変質を防止すると共に、感光層の機械的強度を改善するために被覆される。上記保護層5は導電性材料を適当な結着樹脂中に含有させて形成される。導電性材料としては、ジメチルフェロセン等のメタロセン化合物、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(m-トリル)ベンジジン等の芳香族アミノ化合物、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ-酸化アンチモン等の金属酸化物などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。また、この保護層5に用いる結着樹脂としては、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリ

10

ケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルケトン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂等の公知の樹脂を用いることができる。上記保護層5はその電気抵抗が $10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ となるように構成することが好ましい。電気抵抗が $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ より高くなると残留電位が上昇しカブリの多い複写物となってしまう、一方、 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ より低くなると画像のボケ、解像力の低下が生じてしまう。また、保護層は像露光に照射される光の透過を実質上妨げないように構成されなければならない。保護層5を形成する際に採用する塗布方法としては、ブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、スプレーコーティング法、浸漬コーティング法、ビードコーティング法、エアナイフコーティング法、カーテンコーティング法等の通常の方法を用いることができる。この保護層5の膜厚は、0.5~20 μ m、好ましくは1~10 μ mが適当である。

【0025】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。なお、実施例及び比較例において、「部」は重量部を意味する。

合成例 (クロロガリウムフタロシアニンの合成)

1, 3-ジイミノイソインドリン30部及び三塩化ガリウム9.1部をキノリン230部中に添加し、200℃において3時間反応させた後、生成物を濾過し、アセトン、メタノールで洗浄した。次いで、湿ケーキを乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶28部を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図5に示す。

【0026】実施例1

合成例で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶3.0部を、自動乳鉢(ヤマト科学社製: Lab-M11 UT-21型)で3時間乾式磨砕した。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図6に示す。

【0027】実施例2

実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を1mm ϕ ガラスビーズ60部と共に、室温下、水/クロロベンゼン1:10の混合溶媒20部中で24時間ボールミリング処理した後、濾別し、メタノール10部で洗浄し、乾燥してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図7に示す。

【0028】実施例3

実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を1mm ϕ ガラスビーズ60部と共に、室温下、塩化メチレン20部中で24時間ボールミリングした後、濾別し、エタノール10部で洗浄してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図8に示す。

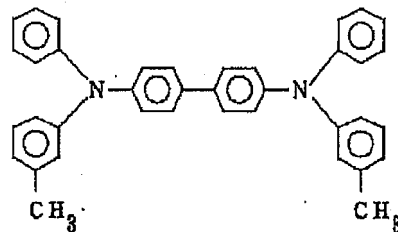
【0029】実施例4

11

実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を1mmφガラスビーズ60部と共に、室温下、クロロベンゼン20部中で24時間ボールミリングした後、濾別し、メタノール10部で洗浄してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図9に示す。

【0030】実施例5

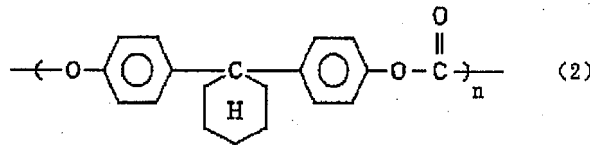
実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を1mmφガラスビーズ60部と共に、室温下、メタノール20部中で24時間ボールミリングした後、濾別し、メタノール10部で洗浄してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウム*



(1)

で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジン2部と

※【0033】下記構造式(2)
※【化2】



(2)

Mw=39000 (粘度平均分子量)

で示されるポリ[1,1-ジ-(p-フェニレン)シクロヘキサノカーボネート]3部とをクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層1が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層2を形成した。

【0034】このようにして作製された電子写真感光体の電子写真特性を下記のようにして測定した。静電複写紙試験装置(川口電機社製:エレクトロスタティックアナライザ-EPA-8100、)を用いて、常温常湿(20℃、50%RH)の環境下に-6KVのコロナ放電により感光体を帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分光し、感光体表面上で1μW/cm²になるように調整し、照射した。そして、その初期表面電位V₀(ボルト)、V₀の1/2になるまでの半減露光量E_{1/2}(erg/cm²)を測定し、その後10luxのタングステン光を1秒間感光体表面上に照射し、残留電位V₁(ボルト)を測定した。また、減衰率DDR(%)についても測定した。さらに、上記の帯電、露光を100

12

*フタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図10に示す。

【0031】実施例6~10

実施例1~5でそれぞれ得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1部をポリビニルブチラール(積水化学社製:エスレックBM-S)1部及びシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して上記結晶が分散した塗布液を調製した。次いで、アルミニウム基板を導電性支持体3として、その上に上記塗布液を浸漬コーティング法で塗布し、100℃において5分間加熱乾燥し、膜厚0.2μmの電荷発生層1を形成した。

【0032】次に、下記構造式(1)

【化1】

※【0033】下記構造式(2)
※【化2】

30 0回繰り返した後のV₀、E_{1/2}、DDR、V₁を測定した。その結果を下記の比較例1、2と併せて後記の表1に示す。

【0035】比較例1

合成例で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例6と同様の方法で電荷発生層1と電荷輸送層2を形成し、作製された電子写真感光体を実施例6と同様の方法で評価した。

【0036】比較例2

実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶0.5部を1mmφガラスビーズ60部と共に、室温下、エチレングリコール20部中で20時間ボールミリング処理した後、ガラスビーズを濾別し、メタノール10部で洗浄してクロロガリウムフタロシアニン結晶を得た。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図を図11に示す。次いで、実施例6と同様の方法で電荷発生層1と電荷輸送層2を形成し、作製された電子写真感光体を実施例6と同様の方法で評価した。

【0037】

【表1】

	用いたClGaPc のXRD図	感光体特性							
		1回目				1000回目			
		V_o (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	DDR (%)	V_R (V)	V_o (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	DDR (%)	V_R (V)
実施例6	図6	-860	2.6	2.2	2.0	-853	2.7	2.3	2.8
実施例7	図7	-820	2.5	2.4	2.1	-810	2.6	2.5	3.0
実施例8	図8	-840	2.8	2.3	2.3	-830	2.9	2.4	2.8
実施例9	図9	-810	2.4	2.1	2.0	-800	2.5	2.2	2.8
実施例10	図10	-800	2.7	2.2	2.3	-790	3.0	2.6	3.0
比較例1	図5	-760	3.6	3.0	3.0	-755	3.8	3.4	4.2
比較例2	図11	-780	3.2	3.1	2.5	-770	3.3	3.2	4.1

ClGaPcのXRD図：クロロガリウムフタロシアニン結晶のX線回折図

【0038】実施例11

アルミニウム基板上にアルコール可溶性ナイロン樹脂（大日本インキ化学社製：ラッカマイドL-5003）1部とメタノール10部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、120℃において10分間加熱乾燥し、膜厚0.5μmの下引層4を形成した。次いで、実施例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、ポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製：エスレックBM-S）1部及び酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1時間処理して樹脂溶液中に分散させた。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引層4上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.15μmの電荷発生層1を形成した。なお、分散後の上記クロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変化していないことを確認した。

【0039】次に、前記構造式（1）で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（m-トリル）ベンジジン2部と前記構造式（2）で示されるポリ[1,1-ジ（p-フェニレン）シクロヘキサノン-カーボネート]3部をクロロベンゼン20部に溶解し、得られた塗布液を電荷発生層1が形成されたアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、120℃において1時間加熱乾燥して膜厚20μmの電荷輸送層2を形成した。

【0040】このようにして作製された電子写真感光体の電子写真特性を下記のようにして測定した。静電複写紙試験装置（川口電機製：エレクトロスタティックアナライザーEPA-8100）を用いて、常温常湿（20℃、40%RH）の環境下に-6KVのコロナ放電により感光体を帯電させた後、タングステンランプの光を、モノクロメーターを用いて800nmの単色光に分光し、感光体表面上で1μW/cm²になるように調節し、照射した。そして、その初期表面電位 V_o （ボルト）、半減露光量 $E_{1/2}$ （erg/cm²）を測定し、その後10luxの白色光を感光体表面上に1秒間照射

し、残留電位 V_R （ボルト）を測定した。さらに、上記の帯電、露光を1000回繰り返した後の V_o 、 $E_{1/2}$ 、 V_R を測定した。電荷発生層1を構成するクロロガリウムフタロシアニン結晶と結着樹脂及び上記の測定結果を、下記の実施例12～17及び比較例3～6と併せて後記の表2に示す。

【0041】実施例12

電荷発生層1を構成する前記ポリビニルブチラール樹脂の代わりにポリエステル樹脂（東洋紡社製：パイロン200）1部を用いた以外は、実施例11と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0042】比較例3

実施例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の代わりに合成例で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例11と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0043】比較例4

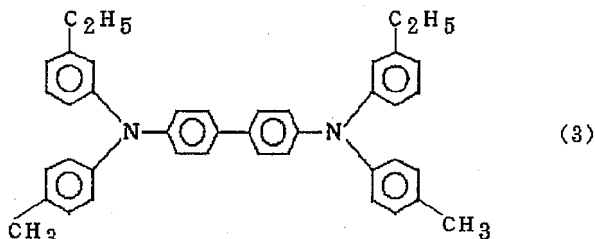
実施例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の代わりに比較例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例11と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0044】実施例13

水/クロロベンゼン混合溶媒の代わりにTHFを用いた以外は、実施例2と同様に処理した。得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の粉末X線回折図は図7と同様であった。

【0045】次に、アルミニウム基板上にアルコール可溶性ナイロン樹脂（東レ社製：CM-8000）1部とメタノール10部からなる溶液を浸漬コーティング法で塗布し、110℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.1μmの下引層4を形成した。次いで、上記THF処理して得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、部分アセトセタール化ポリビニルブチラール樹脂（積水化学社製：エスレックBX-L）1部及びシクロヘキサノン100部と混合し、ガラスビーズと共にベ

イントシェーカーで1時間処理して樹脂溶液中に分散させた。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引層4上に塗布し、120℃において10分加熱乾燥して膜厚0.2μmの電荷発生層1を形成した。なお、分散後の上記クロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変化してい*



で示されるN, N'-ビス-(p-トリル)-N, N'-ビス-(p-エチルフェニル)-3, 3'-ジメチルベンジジン2部を用いた以外は、実施例11と同様の電荷輸送層2を形成し、作製された感光体について実施例11と同様の測定を行った。

【0047】実施例14

電荷発生層1を構成する前記部分アセトアセタール化ポリビニルブチラール樹脂の代わりにポリメチルメタクリレート樹脂(デュボン社製:エルバサイト2021)1部を用いた以外は、実施例13と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0048】比較例5

実施例13において得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の代わりに比較例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例13と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0049】実施例15

ジルコニウム化合物(マツモト製薬社製:オルガチックスZC540)10部及びシラン化合物(日本ユニカー社製:A1110)1部と1-プロパノール40部及びブタノール20部からなる溶液をアルミニウム基板上に浸漬コーティング法で塗布し、160℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.1μmの下引層4を形成した。次いで、実施例13においてTHF処理して得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶1部を、カルボキシル変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(ユニオンカーバ 40 イト社製:VMCH)1部及び酢酸n-ブチル100部と混合し、ガラスビーズと共にペイントシェーカーで1

*ないことを確認した。

【0046】そして、前記構造式(1)で示されるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(m-トリル)ベンジジンの代わりに下記構造式(3)

【化3】

時間処理して共重合体溶液中に分散させた。得られた塗布液を浸漬コーティング法で上記下引層4上に塗布し、100℃において10分間加熱乾燥して膜厚0.2μmの電荷発生層1を形成した。なお、分散後の前記クロロガリウムフタロシアニン結晶の結晶型はX線回折によって分散前の結晶型と比較して変化していないことを確認した。そして、実施例13と同様の電荷輸送層2を形成し、作製された感光体について実施例13と同様の測定を行った。

【0050】実施例16

電荷発生層1を構成する前記変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の代わりにフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製:PKHH)1部とシクロヘキサノン100部を用いた以外は、実施例15と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

30 【0051】実施例17

電荷発生層1を構成する前記変性塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体の代わりに変性エーテル型ポリエステル樹脂(富士写真フイルム社製:STAFIX NLC-2)1部とシクロヘキサノン100部を用いた以外は、実施例15と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0052】比較例6

実施例13において得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶の代わりに比較例2で得られたクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いた以外は、実施例15と同様の感光体を作製し、同様の測定を行った。

【0053】

【表2】

	電 荷 発 生 層		初期特性 (1回)			維持特性 (1000回)		
	使用する 結晶	結 着 樹 脂	V_o (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	V_{RP} (V)	V_o (V)	$E_{1/2}$ (erg/cm ²)	V_{RP} (V)
実施例11	実施例2	ポリビニルブチラール	-823	2.1	-17	-811	2.2	-21
実施例12	実施例2	ポリエステル	-755	3.0	-36	-720	3.5	-48
実施例13	実施例13	部分アセトアセタール化 ポリビニルブチラール	-812	2.3	-22	-806	2.5	-25
実施例14	実施例13	PMMA	-763	3.2	-45	-726	3.7	-42
実施例15	実施例13	カルボキシル変性 塩ビ-酢ビ共重合体	-802	1.9	-28	-797	2.0	-26
実施例16	実施例13	フェノキシ樹脂	-805	2.0	-21	-798	2.2	-26
実施例17	実施例13	変性エーテル型 ポリエステル	-811	1.9	-25	-803	2.0	-31
比較例3	合成例	ポリビニルブチラール	-752	3.8	-31	-723	4.2	-42
比較例4	比較例2	ポリビニルブチラール	-796	3.8	-26	-763	4.3	-42
比較例5	比較例2	部分アセトアセタール化 ポリビニルブチラール	-812	3.9	-23	-785	4.4	-36
比較例6	比較例2	カルボキシル変性 塩ビ-酢ビ共重合体	-798	2.9	-43	-744	3.3	-29

【0054】実施例18～22

実施例11、13、15～17と同一の条件でドラム型感光体を作製し、この電子写真用感光体を半導体レーザープリンター（富士ゼロックス社製：FX XP-15）に装着して複写画像を形成し、複写を1万回繰り返した。その結果を下記の比較例7～9と併せて表3に示*

*す。

【0055】比較例7～9

比較例4～6と同一の条件でドラム型感光体を作製し、実施例18と同様な評価を行った。

【0056】

【表3】

	CGL塗膜性	画質欠陥	
		1回	1万回後
実施例18	良好	なし	なし
実施例19	良好	なし	なし
実施例20	良好	なし	なし
実施例21	良好	なし	なし
実施例22	良好	なし	なし
比較例7	一部凝集	一部黒点	黒点多発
比較例8	一部凝集	一部黒点	黒点多発
比較例9	一部凝集	一部黒点	黒点多発

【0057】

【発明の効果】本発明のクロロガリウムフタロシアニン結晶は、前記のように新規な結晶型を有するものであって、感光波長域が長波長まで伸びているため、半導体レ

ーザーを利用するプリンター等の電子写真感光体用光導電材料として非常に有用である。また、上記の新規な結晶型を有するクロロガリウムフタロシアニン結晶を用いて作製される本発明の電子写真感光体は、高感度で、残

留電位が低く、帯電性が高く、かつ繰り返しの変動が少ないことから、耐久性に優れた感光体として用いることができる。さらに、電荷発生材料としてクロロガリウムフタロシアン結晶とその結着樹脂としてポリビニルアセタール系樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル系共重合体、フェノキシ樹脂及び変性エーテル型ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種とを感光層に含有する電子写真感光体は、感度が高く、電荷保持性が良好で、画質欠陥が少ないので、画像特性に著しく優れた電子写真感光体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明にかかる電子写真感光体の模式的断面図を示す。

【図2】 本発明にかかる電子写真感光体の別の模式的断面図を示す。

【図3】 本発明にかかる電子写真感光体の他の模式的断面図を示す。

【図4】 本発明にかかる電子写真感光体のさらに他の

模式的断面図を示す。

【図5】 合成例で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図6】 実施例1で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図7】 実施例2で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図8】 実施例3で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

10 【図9】 実施例4で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

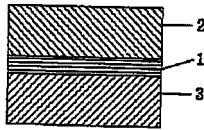
【図10】 実施例5で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

【図11】 比較例2で得られたクロロガリウムフタロシアン結晶の粉末X線回折図を示す。

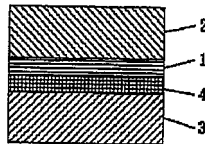
【符号の説明】

1……電荷発生層、2……電荷輸送層、3……導電性支持体、4……下引層、5……保護層。

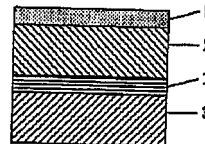
【図1】



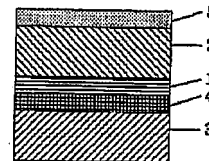
【図2】



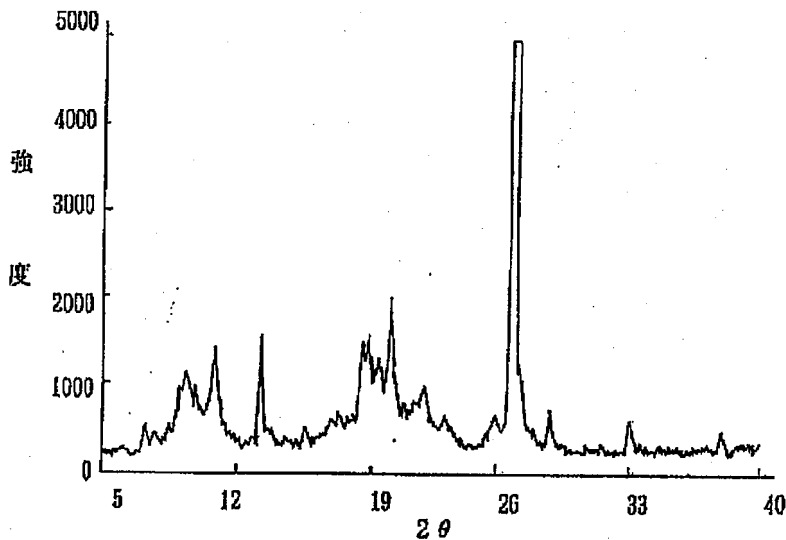
【図3】



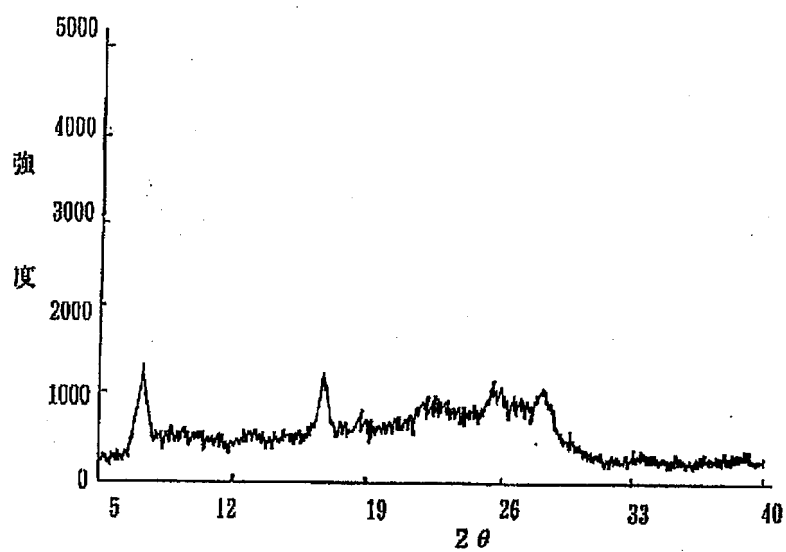
【図4】



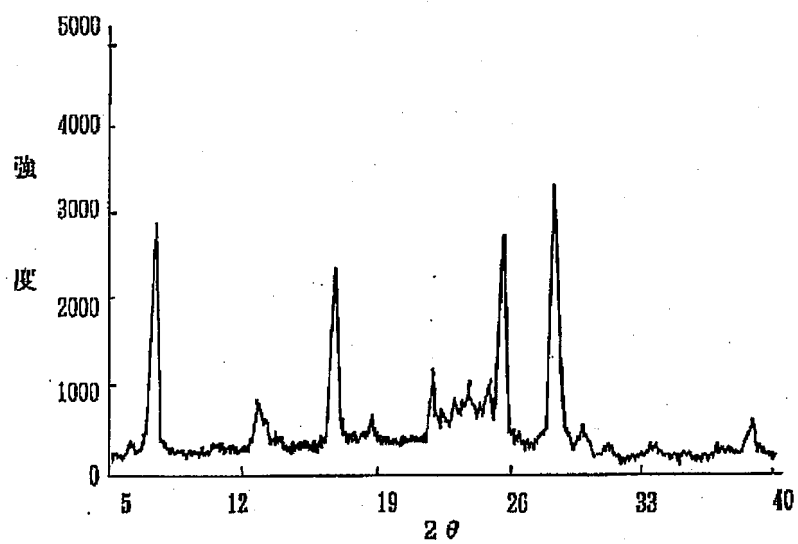
【図5】



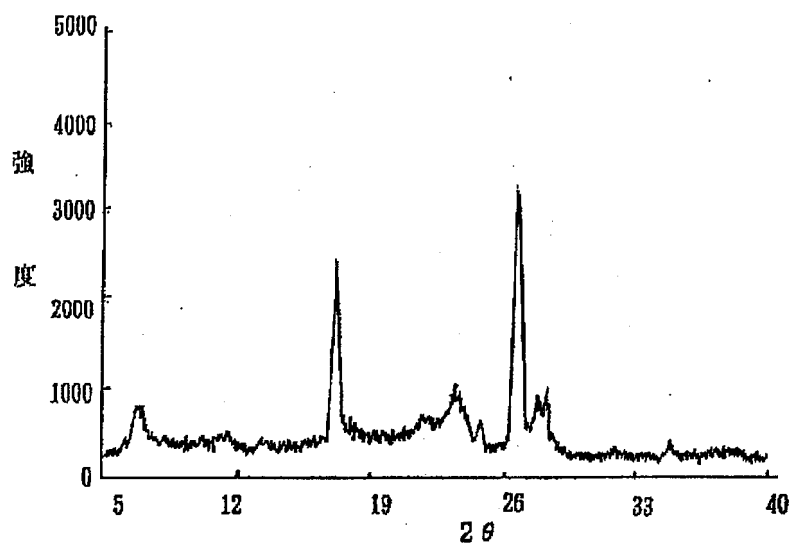
【図6】



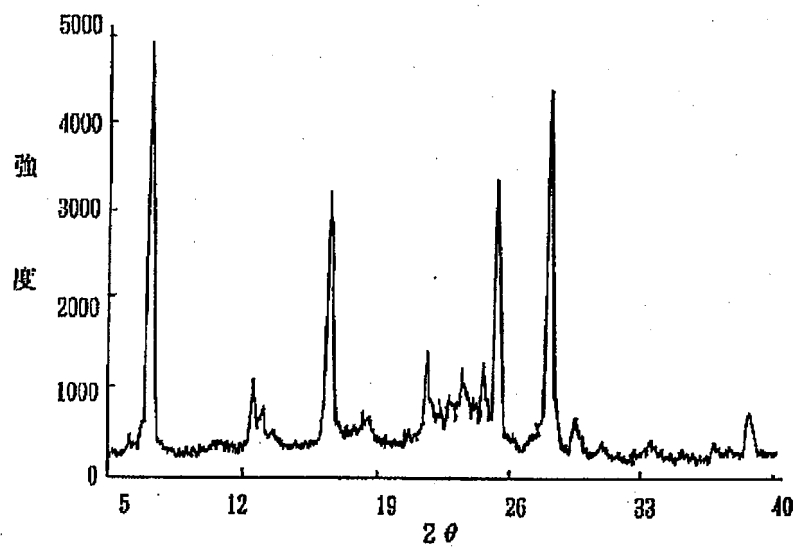
【図7】



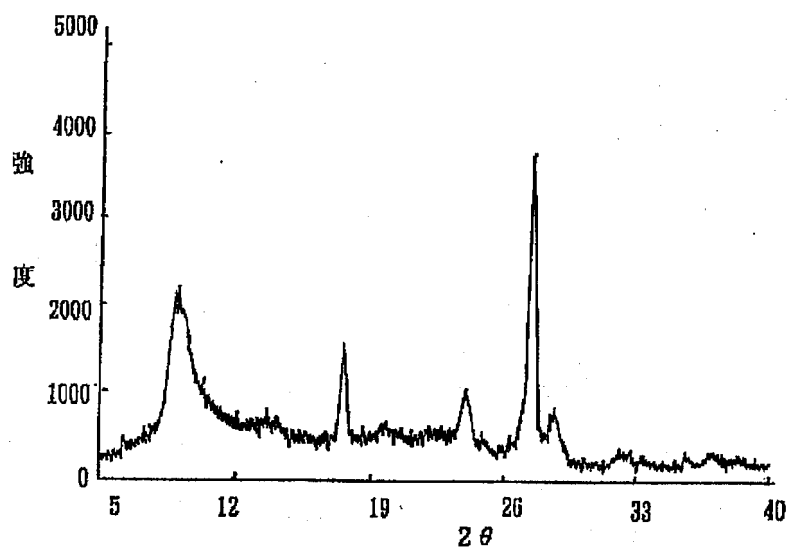
【図8】



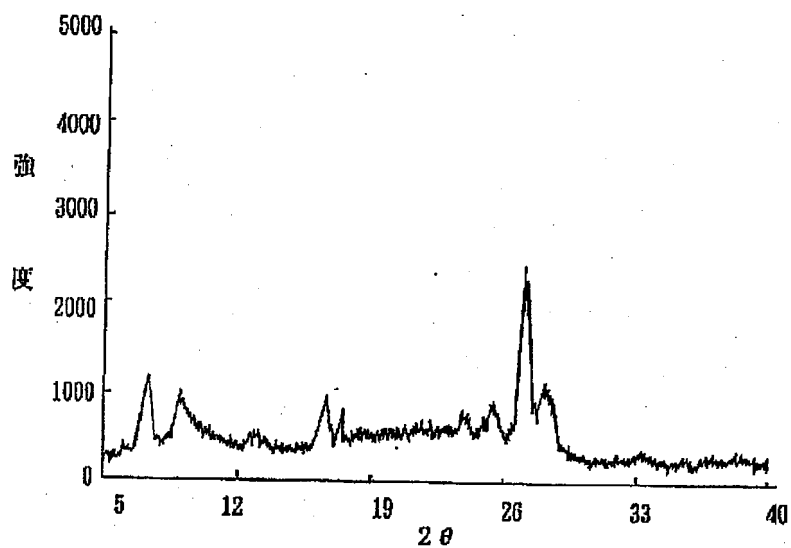
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 彰

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ツクス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 坂口 泰生

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ツクス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 石井 徹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ツクス株式会社竹松事業所内